I.

Über α- und β-Oxymethylenverbindungen der Naphtalinreihe.

II.

Über Alkohole und Kohlenwasserstoffe der Thujon- und Isothujonreihe.

Verkürzte Fassung der Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät
der Universität Basel

vorgelegt von

Ernst Lagemann

approb. Apotheker und Nahrungsmittel-Chemiker
aus Berlin.

München 1929

Druck der Salesianischen Offizin.

I.

Über α- und β-Oxymethylenverbindungen der Naphtalinreihe.

II.

Über Alkohole und Kohlenwasserstoffe der Thujon- und Isothujonreihe.

Verkürzte Fassung der Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät
der Universität Basel

vorgelegt von

Ernst Lagemann

approb. Apotheker und Nahrungsmittel-Chemiker
aus Berlin.

München 1929

Druck der Salesianischen Offizin.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Prof. Dr. H. Rupe und Prof. Dr. F. Fichter.

Basel, 30. Oktober 1929.

Prof. Dr. G. Senn
Dekan.

Herrn Ernst Lagemann wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 30. Oktober 1929 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 30. Oktober 1929 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Chemischen Anstalt der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H. Rupe,

auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung diese Arbeit entstanden ist, für die stets bewiesene Teilnahme und seine wertvollen Ratschläge meinen herzlichen Dank auszusprechen.

I.

Über α- und β-Oxymethylenverbindungen der Naphtalinreihe.

I. Einleitung.

Bei den Arbeiten, die Rupe mit seinen Schülern während der letzten Jahre ausgeführt hat, um den Verlauf der Hydrierung organischer Verbindungen bei Gegenwart eines nach seiner Vorschrift hergestellten Nickelkatalysators zu studieren, war es bei einigen Oxymethylenverbindungen aufgefallen, dass die Oxymethylengruppe den Hydrierungsversuchen standhielt. Dies war auch der Fall bei der zusammen mit Knup[1] durchgeführten Reduktion des Oxymethylenbenzylcyanids, die zu einem Aldim mit unverletzter Oxymethylengruppe geführt hatte:

$$\begin{array}{c} C_6H_5C\cdot CN \\ \| \\ CH\cdot OH \end{array} + 2\,H = \begin{array}{c} C_6H_5\cdot C\cdot CH\cdot NH \\ \| \\ CH\cdot OH \end{array}$$

Der aus dem erhaltenen Phenyloxymethylenacetaldim durch Behandeln mit Oxalsäure gewonnene Phenyloxymethylenacetaldehyd zeigte die Reaktionen sowohl der Aldehyd- wie auch der Oxymethylengruppe, wie durch Darstellung zahlreicher Derivate überzeugend nachgewiesen werden konnte. Hiernach schied die Möglichkeit des Vorliegens einer Sauerstoffbrücke aus, wie sie gelegentlich bei einfachen Oxyaldehyden entsteht und die zu folgender Verbindung geführt hätte:

$$\begin{array}{c} C_6H_5\cdot C\cdot CHO \\ \| \\ CH\cdot OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5\cdot C\cdot CH\begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{array} \\ \| \\ CH\cdot OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5\cdot C\cdot CH\cdot OH \\ \| \quad \diagdown \\ CH\cdot O \end{array}$$

Eine derartig zusammengesetzte Verbindung hätte, wie etwa α- oder β-Glukose, neben den Aldehydreaktionen auch diejenigen eines Alkohols geben müssen, was jedoch nicht der Fall war.

[1] Helv. 10, 299 (1927).

Die Ergebnisse der Knup'schen Arbeit legten die Frage nahe, wie sich wohl ein doppeltes Ringsystem bei gleicher Bearbeitung verhalten würde. Es sollte deshalb versucht werden, vom Methylnaphtalin ausgehend zum Naphtyloxymethylenacetaldehyd zu gelangen.

Zur Verarbeitung empfahl sich in erster Linie das β-Methylnaphtalin, weil es als kristallisierende Verbindung dem flüssigen α-Methylnaphtalin gegenüber den Vorzug grösserer Reinheit erwarten liess. Bei der Bearbeitung stellte sich jedoch heraus, dass die β-Verbindung nur sehr schwierig und mit ganz unzureichender Ausbeute über das Bromid in das β-Methylnaphtylcyanid, das Ausgangsmaterial für die Synthese des β-Oxymethylennaphtylcyanids, überzuführen war. Die erhaltene Menge konnte allerdings noch zu dieser Synthese verarbeitet werden. Hier musste dann aber wegen Materialmangels halt gemacht werden, nachdem es schliesslich gelungen war, durch Umkristallisieren zu einem konstanten Schmelzpunkt zu gelangen und den neuen Körper als das erwartete β-Oxymethylennaphtylcyanid durch die Elementaranalyse nachzuweisen.

Es wurde deshalb zur Verarbeitung des α-Methylnaphtalins übergegangen, dessen Bromid leicht und mit guter Ausbeute in das Cyanid überführbar sein soll.[1] Wie die angestellten Versuche dann ergaben, trifft dies auch zu, wenn ein genügend reines α-Methylnaphtalin zur Verfügung steht. Leider gelang es aber nur, eine einzige Sendung eines derartig reinen Präparates zu erhalten, während spätere Lieferungen trotz richtigen Siedepunkts offenbar mit der schwer reagierenden β-Verbindung oder anderen störenden Stoffen verunreinigt waren. Auf die Schwierigkeit der Erlangung eines genügend reinen α-Methylnaphtalins war inzwischen auch von einer führenden Präparatefirma ausdrücklich hingewiesen worden. — An dieser Stelle darf auch wohl eine überaus unangenehme Eigenschaft der bromierten Methylnaphtaline erwähnt werden, nämlich die Fähigkeit, leicht zu verdampfen und dann die Augen-

[1] Wislicenus und Elvert, B. **49**, 2822, 2827; Mayer und Oppenheimer, B. **49**, 2139; Schulz B. **24**, 1529.

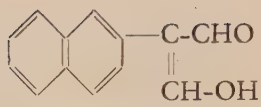
lider sowie die Augenschleimhäute in unerträglicher Weise zu reizen, ausserdem schon in Spuren auf der Haut stundenlang anhaltendes Brennen zu verursachen. Diese Wirkungen erschwerten das Arbeiten ungemein und Herr Professor Rupe drängte wiederholt, die weiteren Versuche mit diesen scheusslichen Reizkörpern aufzugeben.

Es gelang jedoch schliesslich, aus dem über das α-Methylnaphtylbromid erhaltenen Nitril trotz der bescheidenen Mengen an Ausgangsmaterial das α-Oxymethylencyanid nach Claisen in einer zur katalytischen Reduktion ausreichenden Menge in reinem Zustande zu gewinnen. Das erhaltene Aldim konnte dann durch Behandlung mit Oxalsäure oder verdünnter Salzsäure in den α-Oxymethylennaphtylacetaldehyd übergeführt werden. Die Analyse bestätigte die berechnete Bruttoformel, und die Bestimmung des Molekulargewichts erwies die monomolekulare Beschaffenheit der erhaltenen Verbindung. Durch die Bildung des Kupfersalzes und die Reaktion mit Ferrichlorid konnte die Oxymethylengruppe nachgewiesen werden. Mit den gebräuchlichen Reagentien auf Aldehyde, wie Hydroxylamin, Semikarbazid, Phenylhydrazin konnten jedoch auffallenderweise keine Reaktionsprodukte gewonnen werden, wofür wohl auch die zur Verfügung stehenden geringen Substanzmengen mitverantwortlich zu machen sind. Es gelang jedoch trotzdem die Darstellung des Aldehydammoniaks sowie des 2,4-Dinitrophenylhydrazons, und bei diesem schliesslich auch der Nachweis der freien Oxymethylengruppe durch Bildung des Kupfersalzes. Hierdurch kann der Oxymethylen-aldehydcharakter der untersuchten Verbindung als sichergestellt erachtet werden, auch wenn es wegen des bedauerlichen Materialmangels nicht mehr möglich war, noch weitere zur Stützung dieser Feststellung dienende Versuche anzustellen.

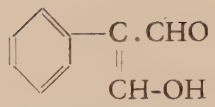
Dem α-Oxymethylennaphtylacetaldehyd und dem um einen Benzolkern ärmeren Oxymethylenphenylacetaldehyd von Knup[1] kommen folgende Formeln zu:

---

[1] Helv. **10**, 299 (1927).



α-Oxymethylennaphtyl-acetaldehyd



Oxymethylenphenyl-acetaldehyd.

Von diesen beiden Verbindungen zeigte der α-Oxymethylennaphtylacetaldehyd wesentlich geringere Neigung zu Aldehydreaktionen. Hierfür eine befriedigende Erklärung zu finden, stösst auf gewisse Schwierigkeiten.

Wollte man das Vorliegen einer Cyklooxodesmotropie nach Art der Zucker annehmen, so liesse sich wohl das Ausbleiben gewisser Aldehydreaktionen begreiflich finden, nicht aber die Reaktion mit Kupfer, deren momentanes Eintreten von der Alkoholgruppe (bei Annahme der Zuckerkonstitution) nicht zu erwarten wäre.

Besser könnte man das theoretisch zu fordernde Vorliegen einer cis-trans-Isomerie einem Erklärungsversuch zugrunde legen. Danach kann angenommen werden, bei der Phenylverbindung läge die Transform vor, da diese Verbindung überaus leicht, weil durch die Nachbarschaft der Oxymethylengruppe nicht gestört, sämtliche Aldehydreaktionen gibt. Zur Erklärung der Pyrazolbildung wäre dann eine dieser vorausgehende Umlagerung anzunehmen. — Die Naphtylverbindung dagegen müsste in der Cisform vorliegen, um die Schwierigkeit der Aldehydbildung verständlich zu machen. Der Bildung des Aldehydammoniaks sowie des Phenylhydrazons müsste dann ebenfalls eine Umlagerung vorangehen.

II. Experimenteller Teil.

A. Derivate des β-Methylnaphtalins.

1. β-Oxymethylennaphtylcyanid.

$$C_{10}H_7 \cdot \overset{\beta}{C}H_2 \cdot CN + HCOOC_5H_{11} = C_{10}H_7 \cdot \overset{\beta}{\underset{\|}{C}} \cdot CN + C_5H_{11}OH$$
$$CH \cdot OH$$

Zur Darstellung des β-Oxymethylennaphtylcyanids fand ein β-Methylnaphtylcyanid Verwendung, das aus β-Methylnaphtalin gewonnen war.— Das β-Methylnaphtylcyanid[1] wurde auf folgendem Wege hergestellt.

30,0 g β-Methylnaphtalin wurden in einem Literkolben erhitzt, bis die geschmolzene Masse die Temperatur von 230° erreicht hatte. Dann wurden durch einen Tropftrichter, dessen Rohr zu einer Spitze ausgezogen war, im direkten Sonnenlicht innerhalb zehn Minuten 30,0 g trockenes Brom tropfenweise eingetragen. Hierauf liess man einen trockenen Luftstrom etwa fünf Minuten lang hindurchstreichen, um nicht in Reaktion getretenes Brom zu vertreiben. Die noch heisse Flüssigkeit wurde nun sofort in eine Lösung von 15 g Natriumcyanid in 200 g Alkohol (96prozentig) und 34 ccm Wasser eingegossen. Die Mischung musste darauf mehrere Stunden im Sieden erhalten werden, worauf der Alkohol zum grössten Teil abdestilliert und das entstandene Cyanid in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Magnesiumsulfat wurde der Äther verjagt und das Reaktionsprodukt, ein hellbräunliches

[1] W. Wislicenus und Elvert, B. **49**, 2822 (1916) und Mayer und Oppenheimer, B. **49**, 2139 (1916).

Öl, unter vermindertem Druck destilliert. — Wie zahlreiche Versuche ergaben, verläuft die Bromierung des β-Methylnaphtalins äusserst unvollständig. Nur nach vielstündigem Kochen (bis zu 24 Stunden) liessen sich schliesslich durch langwieriges Fraktionieren bescheidene Mengen der Bromverbindung gewinnen, die bei 11 mm Druck zwischen 159° und 161° siedete. (Der Nachlauf und Rückstand bestand, wie die Brombestimmung ergab, zum grössten Teil aus Dibromid). — Das Naphtyl-β-methylbromid reizt schon in Mengen, die bei vorübergehendem Öffnen des Aufbewahrungsgefässes verdampfen, die Augenschleimhäute in unerträglicher Weise, wodurch das Arbeiten mit diesem Körper sehr erschwert wird.

Dieses Ausgangsmaterial fand zur Darstellung des β-Oxymethylennaphtylcyanids[1] Verwendung.

Hierzu bringt man 6 g unter Toluol granuliertes Natrium in einem mit Rückflusskühlung versehenen Zweiliterkolben in etwa 200 ccm abs. Äther. Dann wird durch einen Tropftrichter eine Mischung von 34 g Nitril und 30 g Ameisensäureamylester langsam hinzugefügt. Während anfangs nur eine schwache Reaktion wahrnehmbar ist, steigert sich deren Lebhaftigkeit allmählich derart, dass sie zeitweise durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser abgeschwächt werden muss, damit nicht durch Verharzung, die sich durch Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches zu erkennen gibt, grössere Verluste entstehen. In diesem Zeitpunkt tritt eine rasch wieder verschwindende, prächtig smaragdgrüne Färbung der Masse ein. Nach einigen Stunden ist das Natrium in Reaktion getreten und grösstenteils verbraucht. (Man lässt jedoch am besten vorsichtshalber das Gemisch noch über Nacht stehen, um sicherzugehen, dass keine grösseren Mengen unveränderten Natriums mehr vorhanden sind). Dann giesst man den entstandenen Brei auf Eis, das sich zweckmässig in einem geräumigen Glasstutzen befindet. Durch unverändertes Natrium, das trotz der angewandten Vorsicht immerhin noch in ganz geringen Mengen vorhanden sein kann, wird zuweilen eine Entzündung des Äthers bewirkt. Es wird

[1] Claisen, A. **291**, 164 (1896).

deshalb zweckmässig ein nasses Tuch in Bereitschaft gehalten, mit dem man den Stutzen zudeckt, falls durch Entzündung des Äthers ein Brand entsteht. Die schliesslich erhaltene klare Flüssigkeit giesst man in einen Scheidetrichter, überschichtet mit Äther und zerlegt die Natriumverbindung durch eisgekühlte verdünnte Schwefelsäure, wobei die Oxymethylenverbindung in den Äther übergeht. Die ätherische Lösung wird mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und dann durch Abdestillieren vom grössten Teil des Äthers befreit. Die noch heisse ätherische Lösung des α-Oxymethylennaphtylcyanids giesst man nun in eine geräumige Porzellanschale und lässt den noch vorhandenen Äther verdunsten.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren des in äusserst bescheidener Menge entstandenen Reaktionsproduktes aus kochendem Wasser lag schliesslich das β-Oxymethylennaphtylcyanid in Form eines geruchlosen, fast weissen, ganz aussergewöhnlich lockeren und leichten, scheinbar amorphen Pulvers vor, das jedoch unter dem Mikroskop feine Kristallnadeln erkennen liess.

Smp. 145°—146°.

0,00564 g Substanz gaben 0,370 ccm N_2 (19°, 722 mm).

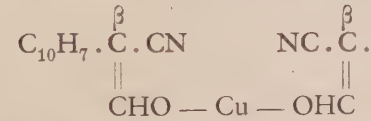
$C_{13}H_9NO$ Ber. N 7,18%

Gef. N 7,29%.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkalien, in Alkohol, Benzol und Benzin, schwer in kochendem, fast unlöslich in kaltem Wasser.

In alkoholischer Lösung erhält man mit Ferrichlorid eine Violettfärbung, mit Kupferacetat das hellgrüne Kupfersalz.

II. Kupfersalz des β-Oxymethylennaphtylcyanids.



Die erwärmte wässrige sowie die alkoholische Lösung der Verbindung gab mit wässriger Kupferacetatlösung einen hellgrünen, amorphen Niederschlag. Nach dem Trocknen aus heissem Alkohol umkristallisiert, erschien das Salz in feinen, glänzenden Nädelchen.

0,1702 g Substanz gaben 0,0296 g CuO
$C_{26}H_{16}N_2O_2Cu$ Ber. Cu 14,07%
Gef. Cu 13,89%.

B. Derivate des α-Methylnaphtalins.

I. α-Oxymethylennaphtylcyanid.

$$C_{10}H_7.\overset{\alpha}{C}H_2.CN + HCOOC_5H_{11} = C_{10}H_7.\overset{\alpha}{C}(CH\text{-}OH).CN + C_5H_{11}OH$$

Das zur Verwendung gelangende α-Methylnaphtylcyanid wurde aus α-Methylnaphtalin hergestellt,[1] dessen Gewinnung in folgender Weise geschah.

In einem Literkolben wurden 30 g α-Methylnaphtalin erhitzt, bis dieses die Temperatur von 230° angenommen hatte. Dann tropften aus einem Tropftrichter, dessen Rohr zu einer Spitze ausgezogen war, im direkten Sonnenlicht innerhalb zehn Minuten 30 g trockenes Brom hinzu. Nachdem kurze Zeit ein trockener Luftstrom hindurchgeleitet war, wurde durch fliessendes Wasser rasch abgekühlt. Das Reaktionsprodukt wurde unter vermindertem Druck in mehrere Fraktionen zerlegt, von denen die zwischen 165° und 168° (11 mm) übergehende auf das Cyanid verarbeitet wurde. — Das Bromid stellt ein fast farbloses Öl dar, das unerträglich stechend riecht, die Augen zu schmerzhaftem Tränen reizt und schon in geringsten Mengen auf der Haut stundenlanges Brennen hervorruft. Diese Eigenschaften erschweren das Arbeiten mit dem Bromid ungemein. — Die Gewinnung des Bromids wurde mit gleichen und teilweise grösseren Mengen so oft wiederholt, bis genügend Material vorlag, welches nun auf das α-Methylnaphtylcyanid weiterverarbeitet wurde.

Hierzu fanden jedesmal folgende Mengen Verwendung: 20 g Kaliumcyanid in 50 g Wasser und 25 g Alkohol gelöst, wurden mit 55 g α-Methylnaphtylbromid, welches in 100 ccm Alkohol

[1] Wislicenus u. Elvert, B. **49**, 2822 (1916) und Mayer u. Oppenheimer, B. **49**, 2139 (1916).

gelöst war, auf einmal zusammengegeben. Falls nicht sogleich eine lebhafte Reaktion eintrat, erwies sich mehrstündiges Kochen zur Beendigung der Umsetzung als notwendig. Hierauf wurde der Alkohol abdestilliert, die Masse in Wasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Die Lösung wurde dann nach dem mit wasserfreiem Magnesiumsulfat vorgenommenen Trocknen vom Äther befreit und das zurückbleibende hellbräunlich gefärbte Öl bei vermindertem Druck destilliert. Das bei 13 mm Druck zwischen 183° und 187° gewonnene Destillat stellt das α-Methylnaphtylcyanid dar, welches dann in folgender Weise auf das α-Oxymethylennaphthylcyanid[1] weiterverarbeitet wurde.

7 g unter Toluol granuliertes Natrium befinden sich in etwa 250 ccm abs. Äther in einem mit Rückflusskühlung versehenen Zweiliterkolben. Durch Tropftrichter wird eine Mischung von 40 g α-Methylnaphtylcyanid und 35 g Ameisensäureamylester langsam hinzugegeben. Die anfangs schwache Reaktion wird bald lebhafter, indem sich allmählich immer grössere Mengen Amylalkohol bilden.

$$C_{10}H_7 \cdot \overset{\alpha}{C}H_2 \cdot CN + HCOOC_5H_{11} \;-\; C_{10}H_7 \cdot \overset{\alpha}{C}(=CH \cdot OH) \cdot CN + C_5H_{11}OH$$

Jetzt muss der Kolben durch zeitweiliges Einstellen in kaltes Wasser gekühlt werden, um grössere Verluste durch Verharzen zu verhindern. Während dieses Stadiums nimmt die Masse vorübergehend eine schön orangegelbe Färbung an. Nach einigen Stunden ist die Reaktion zum Stillstand gekommen und das Natrium grösstenteils verbraucht. Sicherheitshalber lässt man jedoch zweckmässig die Reaktionsmasse noch über Nacht stehen. Dann giesst man den Brei in einem geräumigen Stutzen auf Eis. Es empfiehlt sich, jetzt ein nasses Tuch bereit zu halten, denn schon geringe Mengen unverbrauchtes Natrium verursachen durch Entzündung des Äthers leicht einen Brand, der dann durch Bedecken des Stutzens mit einem nassen Tuche leicht gelöscht werden kann. Die gewonnene klare Lösung gibt man in einen Scheidetrichter,

[1] Claisen, A. 291, 164 (1896).

überschichtet mit Äther und setzt durch eisgekühlte verdünnte Schwefelsäure aus der Natriumverbindung die Oxymethylenverbindung in Freiheit, welche von dem Äther aufgenommen wird. Zur Entfernung des teilweise in den Äther übergegangenen Amylalkohols muss der Äther mehreremale mit Wasser gewaschen werden. Nach dem Trocknen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat wird der grösste Teil des Äthers abdestilliert und dann die noch heisse ätherische α-Oxymethylennaphtylcyanidlösung in eine geräumige Schale zum Verdunsten des Äthers gegossen.

So erhält man das α-Oxymethylennaphtylcyanid als ein fast weisses, geruchloses, sehr leichtes und lockeres Pulver, das unter dem Mikroskop kristallinische Beschaffenheit zeigt. Es ist ebenso wie die β-Verbindung in Alkalien und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und kann aus heissem Wasser, in dem es sich immerhin in ausreichendem Masse löst, gut umkristallisiert werden.

Mit Eisenchloridlösung entsteht eine dunkelviolette Färbung, mit Kupferacetatlösung das hellgrüne Kupfersalz. Smp. 132—133°.

0,00448 g Substanz gaben 0,289 ccm N_2 (20°, 740 mm)
$C_{13}H_9NO$ Ber. N 7,18 %
Gef. N 7,32 %.

II. Kupfersalz des α-Oxymethylennaphtylcyanids.

$$C_{10}H_7.\overset{\alpha}{C}.CN \qquad NC.\overset{\alpha}{C}.H_7G_{10}$$
$$CHO—Cu—OHC$$

Die erwärmte wässrige oder besser die alkoholische Lösung des α-Oxymethylennaphtylcyanids gibt auf Zusatz einer wässrigen Kupferacetatlösung einen giftgrünen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit als amorphe Masse absetzt. Nach dem Trocknen kann das Kupfersalz aus heissem Alkohol umkristallisiert werden, wobei hellgrüne feine Nädelchen entstehen.

0,1590 g Substanz gaben 0,0278 g CuO
$C_{26}H_{16}N_2O_2Cu$ Ber. 14,07 % Cu
Gef. 13,97 % Cu

III. Katalytische Hydrierung des α-Oxymethylennaphtylcyanids.

Bei der Hydrierung wurden die bisher gewonnenen Erfahrungen sorgfältig berücksichtigt. Es wurde ein ganz reines α-Oxymethylennaphtylcyanid verarbeitet und völlig chloridfreier, noch nicht benutzter, nach Rupe[1] frisch dargestellter Nickelkatalysator, der unmittelbar dem gerade erkalteten Reduktionsofen entnommen war. Hiervon wurden 30 g, reichlich doppelt soviel wie Cyanid, verwendet. Als Lösungsmittel diente die dreissigfache Menge 60prozentiger Alkohol.

Die zur Reduktion bestimmten 13,5 g α-Oxymethylennaphtylcyanid sollten bei Sommertemperaturen theoretisch rund 1700 ccm H_2 aufnehmen. Die beobachtete Wasserstoffaufnahme fand in folgendem Verhältnis statt.

1	Stunde	= 480 ccm
2	Stunden	= 180 ccm
3	„	= 90 ccm
4	„	= 90 ccm
5	„	= 60 ccm
6	„	= 50 ccm
7	„	= 30 ccm
weitere 14	Stunden	= 400 ccm
weitere 2	„	= 20 ccm
(Dann keine weitere H_2-Aufnahme mehr.)		
		1400 ccm

Die Wasserstoffaufnahme hatte demnach rund 82,5 % der theoretischen Menge betragen. Nach Beendigung der Hydrierung wurde vom Katalysator abfiltriert, dieser gründlich mit heissem Alkohol ausgewaschen und dann der Alkohol abdestilliert. Aus dem Destillationsrückstand wurde darauf das Aldim des α-Oxymethylennaphtylacetaldehyds in Freiheit gesetzt.

[1] Helv. **1**, 453 (1918).

IV. Aldim des α-Oxymethylennaphtylacetaldehyds.

$C_{10}H_7 \cdot C \cdot CH \cdot NH$

$CH \cdot OH$

Aus der vom Alkohol befreiten wässrigen Lösung schied sich ein Körper ab, der noch ziemlich stark durch dunkle Schmieren verunreinigt war. Der Niederschlag wurde deshalb zur Reinigung mit verdünnter Natronlauge aufgenommen und durch Ausschütteln mit Äther grösstenteils von den Verunreinigungen befreit. Dann wurde das Aldim mit verdünnter Salzsäure ausgefällt und aus heissem Wasser umkristallisiert. So entstand ein leichtes, schwach elfenbeinfarbenes Pulver, das sich leicht in Alkalien löste, ebenso in Alkohol, Äther, Benzin und Benzol, viel schwerer in heissem Wasser, in kaltem Wasser dagegen fast unlöslich war.

Das amorph scheinende Pulver zeigte unter dem Mikroskop an Eisblumen erinnernde kristallinische Gebilde, die vielfach zu umfangreicheren Aggregaten zusammengelagert waren.

Mit Eisenchlorid gab die alkoholische Lösung eine bordeauxrote Färbung, mit Kupferacetatlösung schied sich das hellgrüne Kupfersalz ab.

Smp. 116°.

0,00675 g Substanz gaben 0,452 ccm N_2 (22°, 722 mm)

$C_{13}H_{11}NO$ Ber. N 7,11%

Gef. N 7,36%.

V. Spaltung des Aldims des α-Oxymethylennaphtylaldehyds.

Die Spaltung des Aldims liess sich mit Oxalsäure, bequemer mit verdünnter Salzsäure durchführen.

Zur Zerlegung mit Oxalsäure wurden 2,2 g Aldim zusammen mit der gleichen Menge Oxalsäure der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat wurde mit Kupferacetatlösung versetzt und die geringe Menge ausgefallenen Kufersalzes mit Salzsäure zerlegt.

Beim Ausschütteln mit Äther ging in diesen der Aldehyd über, der nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit entwässertem Magnesiumsulfat und Verdunsten des Lösungsmittels als gelbliche,

hornartige Masse erhalten wurde. Der gleiche Körper wurde in grösserer Menge im Kolben der Wasserdampfdestillation aufgefunden, wo er, als mit Wasserdampf schwer flüchtige Verbindung, zurückgeblieben war. Auch hier wurde er über das Kupfersalz gereinigt und als hornartige, gelbliche Masse erhalten.

Zu dem gleichen Körper führte die viel bequemere Zerlegung des Aldims mit Salzsäure. Hierzu wurden 0,5 g Aldim in wenig Wasser verteilt und unter Schütteln mit verdünnter Salzsäure bis zur Lösung versetzt. Dann wurde verdünnte Natronlauge hinzugefügt bis zur gerade beginnenden Trübung und die Flüssigkeit darauf etwa zehn Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die hierbei ausfallenden bräunlich gelben Flocken wurden ausgeäthert und schliesslich wie bei der vorher geschilderten Darstellung des Aldehyds (Zerlegung des Aldims durch Oxalsäure) weiterbehandelt. Dieser Weg führte zu dem gleichen Stoff wie die Spaltung des Aldims auf dem vorher beschriebenen, nämlich zu einer schwach gelblichen, hornartigen, amorphen Masse.

VI. α-Oxymethylennaphtylacetaldehyd.

$$\begin{array}{l} C_{10}H_7 \cdot \underset{\displaystyle \| \atop \displaystyle CH \cdot OH}{C} \cdot CHO \end{array}$$

Das auf die geschilderte Weise gewonnene Rohprodukt wurde aus Alkohol, besser noch aus heissem Wasser umkristallisiert und ergab so den Aldehyd in Form von winzigen, schön hellgelben Kristallen, welche unter dem Mikroskop als morgensternähnliche Gebilde erkennbar waren, die sich teilweise zu lockeren, schwammartigen Gebilden zusammengelagert hatten.

Der α-Oxymethylennaphtylacetaldehyd löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzin, Benzol, Alkalilauge und Sodalösung, im heissem Wasser ist er mässig löslich, in kaltem unlöslich.

Die Eigenschaften einer Oxymethylenverbindung bewies der Aldehyd durch die Bildung des hellgrünen Kupfersalzes und die Reaktion mit Ferrichlorid, wobei eine tief bordeauxrote Färbung eintrat.

Als Aldehyd erwies er sich durch die Reduktion von Fehlingscher Lösung und die Erzeugung des Silberspiegels mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, weiterhin durch die Bildung eines Aldehydammoniaks und eines Phenylhydrazons, während merkwürdigerweise die wiederholten Versuche zur Gewinnung des Hydrazons und Semikarbazons, die allerdings wegen Materialmangels nur mit äusserst geringen Substanzmengen angestellt werden konnten, ohne Erfolg waren.

Smp. 165—166°

1) 0,018370 g Substanz gaben 0,052930 g CO_2
und 0,00857 g H_2O

$C_{13}H_{10}O_2$ Ber. C 78,75%; H 5,09%
Gef. C 78,58%; H 5,22%.

2) 0,02221 g Substanz gaben 0,06397 g CO_2
und 0,01028 g H_2O

$C_{13}H_{10}O_2$ Ber. C 78,75%; H 5,09%
Gef. C 78,55%; H 5,18%.

VII. Molekulargewichtsbestimmung.

Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge wurde die Bestimmung des Molekulargewichts nach der Mikromethode von Rast[1] vorgenommen, die sich als verhältnismässig bequem ausführbar erwies.

1) Angewandte Mengen: 0,0966 g Kampher und 0,0080 g Aldehyd.
Schmelzpunkt a) des Kamphers 178°
b) der Schmelze 161°.
Schmelzpunktdepression des Kamphers 17°.
$C_{13}H_{10}O_2$ Mol. Gew. Ber. 198,1
Gef. 194,9.

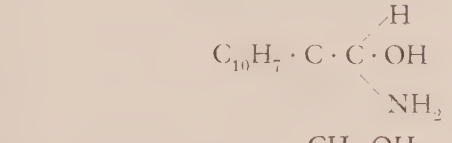
2) Angewandte Mengen: 0,1058 g Kampher und 0,0119 g Aldehyd.
Schmelzpunkt a) des Kamphers 178°
b) der Schmelze 157°.
Schmelzpunktdepression des Kamphers 21°.
$C_{13}H_{10}O_2$ Mol. Gew. Ber. 198,1
Gef. 214,2.

[1] B. **55**, 1051 (1922) und **55**, 3727 (1922).

Hiernach lag eine monomolekulare Verbindung vor; eine Kondensation zweier Moleküle Aldehyd hatte also bei der Spaltung des Aldims nicht stattgefunden.

Derivate des α-Oxymethylennaphtylacetaldehyds.

VIII. Aldehydammoniak.



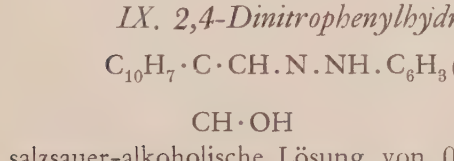
In die Lösung von 0,2 g Aldehyd in 10 ccm Äther wurde unter Eiskühlung Ammoniakgas eingeleitet. Nach kurzer Zeit fiel ein grauer, amorpher Niederschlag aus, der nach dem Aufnehmen in Alkohol und vorsichtigen Ausfällen mit Äther gereinigt und als fast weisser, feinkörniger Körper von fein-kristallinischer Struktur erhalten wurde. Er löste sich in Alkohol und Sodalösung. Während die Aldehydreaktionen ausblieben, konnte das Vorhandensein einer Oxymethylengruppe durch die Reaktion mit Ferrichlorid nachgewiesen werden, wobei eine braunrote Färbung eintrat.

Der Aldehydammoniak ist nicht beständig sondern zersetzt sich nach einiger Zeit unter Annahme einer graugrünlichen Färbung.

0,00621 g Substanz gaben 0,377 ccm N_2 (21°, 718 mm)

$C_{13}H_{13}NO_2$ Ber. N 6,51 %
Gef. N 6,66 %

IX. 2,4-Dinitrophenylhydrazon.



Die salzsauer-alkoholische Lösung von 0,15 g Aldehyd wurde mit einer alkoholischen Lösung der gleichen Menge 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt, welches Präparat ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Dr. Bülow-Tübingen verdankte. Aus der orangefarbigen Flüssigkeit fiel sofort ein dunkelbraunroter Niederschlag aus, der sich aus verdünntem Alkohol umkristallisieren

liess und so eine schön dunkelrubinrot bis violett gefärbte Kristallmasse darstellte, die unter dem Mikroskop zu korallenförmigen Gebilden zusammengetretene, derbe Kristallnädelchen erkennen liess.

Mit Ferrichlorid konnte in alkoholischer Lösung kein Eintreten einer Färbung festgestellt werden, da die Lösung ohnehin bereits zu dunkel (braun) gefärbt war. Auch eine Änderung des Farbentons konnte infolgedessen nicht beobachtet werden.

Nach dem Ergebnis der Analyse lag das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des α-Oxymethylennaphtylacetaldehyds vor.

Der Schmelzpunkt konnte wegen der bei 80° beginnenden lebhaften Zersetzung, offenbar einer Folge der Anwesenheit von zwei Nitrogruppen, nicht festgestellt werden.

0,01227 g Substanz gaben 0,02704 g CO_2 und 0,00393 g H_2O

(Die Substanz musste wegen der Anwesenheit von Nitrogruppen vorsichtig verbrannt werden.)

$C_{19}H_{14}N_4O_5$	Ber. C 60,30 %	H 3,73 %
	Gef. C 60,10 %	H 3,58 %

Nachweis der freien Oxymethylengruppe durch Bildung des Kupfersalzes.

2 ccm der alkoholischen Lösung des Dinitrophenylhydrazons gaben, mit einem geringen Überschuss einer gesättigten Kupferacetatlösung versetzt, sofort einen zunächst feinflockigen, allmählich dichter werdenden Niederschlag, der schliesslich unter dem Mikroskop längliche, durchsichtige Rhomboeder von grünblauer Farbe erkennen liess.

Die Entstehung des Kupfersalzes zeigte die bei der Einwirkung des Dinitrophenylhydrazons nicht in Reaktion getretene Oxymethylengruppe an und bestätigte das Vorliegen des Phenylhydrazons, welches nach dem Ergebnis der Analyse entstanden sein musste.

Durch die Herstellung des Phenylhydrazons sowie der Kupferverbindung war die Oxymethylen-aldehydnatur der untersuchten Verbindung sichergestellt.

Übersicht.

Seite

I. Einleitung 7

II. Experimenteller Teil 11

A. Derivate des β-Methylnaphtalins 11

I. β-Oxymethylennaphtylcyanid 11

II. Kupfersalz des β-Oxymethylennaphtylcyanids . . . 13

B. Derivate des α-Methylnaphtalins 14

I. α-Oxymethylennaphtylcyanid 14

II. Kupfersalz des α-Oxymethylennaphtylcyanids . . . 16

III. Katalytische Hydrierung des α-Oxymethylennaphtylcyanids 17

IV. Aldim des α-Oxymethylennaphtylacetaldehyds . . . 18

V. Spaltung des Aldims des α-Oxymethylennaphtylacetaldehyds 18

VI. α-Oxymethylennaphtylacetaldehyds 19

VII. Molekulargewichtsbestimmung 20

VIII. Aldehydammoniak 21

IX. 2,4-Dinitrophenylhydrazon 21

Nachweis der Oxymethylengruppe durch Bildung des Kupfersalzes 22

II.

Über
Alkohole und Kohlenwasserstoffe der Thujon- und Isothujonreihe.

Vorwort.

Die folgende Arbeit entstand zu einer Zeit, da man der Meinung war, Konstitutionsbeweise in der organischen Chemie mit Hilfe von physikalisch-chemischen Methoden vollständig durchführen zu können. So waren wir damals der Ansicht, es sei wohl möglich, die Konstitution der bei der Einwirkung von Grignardsalzen auf Thujon entstehenden neuen Verbindungen vermittelst des Lichtbrechungsvermögens, allenfalls auch durch die Bestimmung des optischen Drehvermögens genügend sicher festzustellen. Allein die Gesichtspunkte, welche massgebend waren, als diese Arbeit unternommen wurde, und die Theorien, welche für sie wegleitend waren, sind jetzt wesentlich andere geworden. Wir standen damals unter dem Einflusse der Arbeiten von Auwers, Roth, Eisenlohr u. a. und glaubten wie diese, alles mit der Refraktion beweisen zu können. Aber es hat sich im Laufe der Jahre gezeigt, dass die Hoffnungen und Erwartungen, die man auf diese Methode setzte, nur zu einem kleinen Teile in Erfüllung gingen. Gewiss ist diese zur Feststellung der Konstitution oft ein sehr brauchbares Hilfsmittel, aber mehr ist sie nicht. Ausschlaggebend werden immer die chemischen Methoden sein, denn es gibt zu viele Ausnahmen von den Regeln, Ausnahmen, die man damals noch nicht kannte.

Selbst heute würde die genaue Ermittlung der Konstitution dieser Thujene und Isothujene eine sehr schwierige, ja fast unlösbare Aufgabe bedeuten, denn dasjenige Verfahren, das man jetzt heranziehen würde, der oxydative Abbau mit Ozon, würde wohl schwerlich zum Ziele führen. Diese Methode war übrigens damals noch nicht ausgearbeitet, auch fehlte die Apparatur im Basler Laboratorium. — Es darf ruhig gesagt werden, dass unsere experimentelle

Methodik noch nicht genügend weit fortgeschritten ist, um solche Probleme lösen zu können.

Was an der vorliegenden Arbeit bleibend ist, sodass sie dennoch einen Teil meiner Dissertation bilden darf, ist der rein synthetische Teil, weil es gelang, ein Reihe von neuen, bisher nicht beschriebenen Derivaten des Thujylalkohols und die davon sich ableitenden Kohlenwasserstoffe darzustellen.

Einleitung.

Während die meisten Terpene sich vom Cymol, dem Methylisopropylbenzol, ableiten lassen, zeigt eine kleine Gruppe unter ihnen die Eigentümlichkeit, dass der Benzolring durch eine eigenartige innere Metabindung zugleich in einen Fünfring und einen Dreiring zerlegt ist. Die wichtigsten Vertreter dieser Klasse sind das Thujon und ein physikalisches Isomeres von diesem, das Tanaceton.

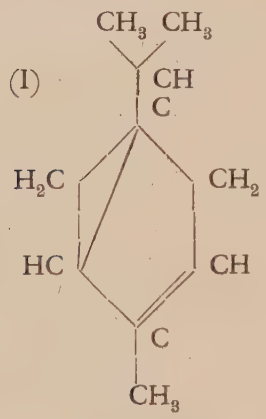
Das Tanaceton wurde zuerst im Jahre 1878 von Bruylants[1] dargestellt, der es aus dem Rainfarnöl, dem ätherischen Öle des Tanacetum vulgare, durch Behandeln mit Natriumbisulfit abschied. Der Entdecker erkannte jedoch nicht den Ketoncharakter der Verbindung, hielt sie vielmehr für einen doppelt ungesättigten Aldehyd der aliphatischen Reihe.

Auch bei anderen ätherischen Ölen, wie dem Thuja-, Absinth- und Salbeiöl, war man schon frühzeitig darauf aufmerksam geworden, dass sie eine charakteristische Verbindung enthalten. Aber erst 1892 gelang Semmler[2] der Nachweis, dass es sich hier um chemisch identische Ketone handelt, die sich nur durch physikalische Isomerie voneinander unterscheiden. Nach ihrer erstmaligen Darstellung aus dem Tanacetumöl wurden diese Isomeren von Semmler „Tanacetone“ genannt, während andere Forscher nach dem Vorgang Wallachs den Zusammenhang mit dem Thujaöl betonen und deshalb die Bezeichnung „Thujone“ vorziehen. In dieser Einleitung werden beide Benennungsarten so wiedergegeben, wie sie sich bei den einzelnen Autoren finden; im weiteren Verlauf der Arbeit wird die Wallach'sche Bezeichnung ausschliesslich zur Anwendung kommen.

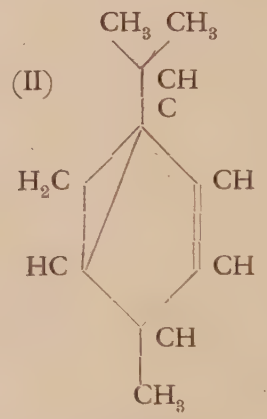
[1] B. **11**, 449 (1878).
[2] B. **25**, 3350 (1892).

Mit dem Studium dieser interessanten bizyklischen Ketone haben sich seit Ende des vorigen Jahrhunderts die bedeutendsten Terpenforscher, unter ihnen besonders eingehend Wallach und Semmler, beschäftigt. Kritisch gewürdigt in ihrem Zusammenhang wurden die gewonnenen Forschungsergebnisse von Semmler[1] in seinem klassischen Werk: „Die ätherischen Öle", welches auch folgenden Ausführungen im wesentlichen als Quelle diente.

Ausser Semmler und Wallach hat sich auch Tschugaeff[2] um die Erforschung des Thujons verdient gemacht. Auf Grund seiner Arbeiten stellt er für die beiden von ihm nach der Xanthogenatmethode gewonnenen Kohlenwasserstoffe, das α- und β-Tanaceten, folgende Formeln auf, die sich von der später zu erörternden, von Semmler vorgeschlagenen Thujonformel ableiten:



α-Tanaceten



β-Tanaceten

Bestimmend für die Wahl der Semmler'schen Formel war ihm das Verhalten der beiden Tanacetene bei der Behandlung mit Eisessig-bromwasserstoffsäure. Hierbei erhielt er aus dem α-Tanaceten in ziemlicher guter Ausbeute Limonendichlorhydrat, während aus dem β-Tanaceten diese Verbindung nicht entstand. Zu

[1] Semmler, Die ätherischen Öle nach ihren chemischen Bestandteilen unter Berücksichtigung der geschichtlichen Entwicklung, Veit & Co, 1906.

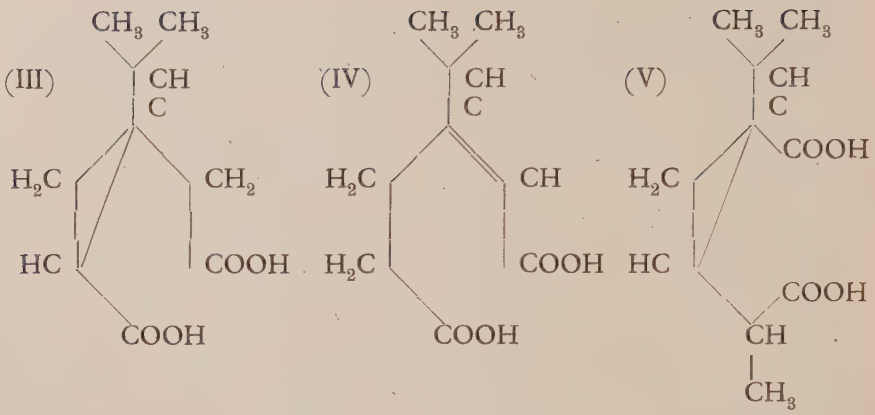
[2] B. **33**, 3118 (1900) und **34**, 2276 (1901).

gleicher Zeit beschäftigt sich mit diesen Fragen Kondakow, der in drei Abhandlungen zu der Auffassung Tschugaeffs Stellung nimmt. In der ersten Arbeit berichtet Kondakow,[1] dass er aus dem Tanacetylchlorid ein Gemenge von Terpenen gewonnen habe, die „aus einem Gemisch der Thujene — der bicyklischen mit je einer Doppel- und Diagonalbindung (Thujen von Tschugaeff und Sabinen von Semmler) — und der monocyklischen Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen — (Tanaceten nach Semmler und Thujen nach Wallach) — bestehen". Mit Chlor- bezw. Bromwasserstoffsäure gelangt Kondakow zu den Limonendichlorhydraten. Ausserdem stellte er nach der von Tschugaeff angewandten Xanthogenatmethode Tanaceten dar, sowie aus dem Tanacetylalkohol durch Addition von 2 HCl dessen Dichlorhydrat.

In der zweiten Abhandlung heben Kondakow und Skworzow[2] hervor, dass das nach der Xanthogenatmethode gewonnene Tanaceten nicht einheitlicher Natur sei, denn sie erhielten bei der Zerlegung des zwischen 149° und 169° siedenden Destillats mehrere rechtsdrehende Tanacetene.

Nach der dritten Abhandlung haben Kondakow und Skworzow[3] aus dem ein Gemenge sekundärer und tertiärer Chloride bildenden Tanacetylchloriden durch Salzsäureabspaltung ein Gemisch zweier isomerer Kohlenwasserstoffe erhalten, von denen nach ihrer Angabe der niedrieger siedende mit einem Teil der nach der Xanthogenatmethode gewonnenen identisch ist. Nach ihrer Annahme besteht das nach dieser Methode hergestellte Tanaceten aus zwei Isomeren, von denen das höher siedende der Formel (I) von Tschugaeff entspricht, das niedrig siedende der Formel (II). Oxydationsversuche ergaben, dass der niedrig siedende Kohlenwasserstoff widerstandsfähiger ist als der andere. Bei diesen Versuchen blieb schliesslich ein stark rechtsdrehendes Tanaceten übrig. — Unter den sauren Oxydationsprodukten fanden die beiden Forscher die Homotanacetondicarbonsäure vom Smp. 146° — 147°, die α-Tanacetondicarbonsäure vom Smp. 141° und die β-Tanacetondicarbonsäure vom Smp. 116°—117°:

[1] Chem. Ztg. **26**, 720 (1902).
[2] Journ. f. prakt. Chemie II. **67**, 574 (1903).
[3] Jonrn. f. prakt. Chemie II **69**, 176 (1904).



α-Tanaceton-dikarbonsäure

β-Tanaceton-dikarbonsäure

Homotanaceton-dikarbonsäure

Kondakow und Skworzow nehmen an, dass aus dem Tanaceten der Formel (I) die α-Tanacetondicarbonsäure entstehe, aus dem (niedrig siedenden) der Formel (II) die Homotanacetondicarbonsäure. — Zur Aufklärung dieser recht verwickelten Zusammenhänge gibt Semmler[1] folgende Erläuterungen:

„Zunächst ist zu beachten, dass Tschugaeff und Kondakow verschiedene Methoden anwenden: Xanthogenatmethode — Chloridmethode. Wenn auch nicht anzunehmen ist, dass das Xanthogenat teilweise tertiärer Natur ist, so ist doch mit dem Vorhandensein der beiden sekundären, strukturisomeren Xanthogenate zu rechnen (Cis- und Transstellung der Xanthogensäurereste zum benachbarten H bzw. zur CH_3-Gruppe). Die Chloride sind, wie Kondakow und Skworzow selbst betonen, sicher nicht einheitlicher Natur, sondern bestehen aus sekundären und tertiären Chloriden.

Da nun das Tanacetylchlorid sekundär und tertiär ist, unter dem sekundären sich auch noch die beiden möglichen Cis- und Transisomeren befinden können, so können auf diesem Wege mehr isomere Tanacetene entstehen, als nach der Xanthogenatmethode, wie aus den Formeln leicht zu erkennen ist. Dagegen werden die beiden sekundären Xanthogenate bzw. Chloride zunächst nur die

[1] Semmler, Die ätherischen Öle, 1906.

beiden bicyklischen Terpene der Formel (I) und (II) ergeben. Das α-Tanaceten mit seiner tertiär-sekundären Doppelbindung wird leicht das Dihydrat bilden, das β-Tanaceten mit seiner sekundär-sekundären Doppelbindung jedoch hierzu nicht befähigt sein. Bei den Tanacetylchloriden liegen die Verhältnisse ebenso: Während das tertiäre Chlorid leicht ein Dihalogenhydrat geben wird, müssen die sekundären Chloride erst zu tertiären umgelagert werden.

Es sind deshalb bei der Entstehung von Terpenen aus Tanacetonderivaten scharf auseinander zu halten:

1) die eigentlichen Tanacetene, d. h. diejenigen, bei denen der Tanecetonring (Drei-Fünfring) intakt bleibt,
2) Terpene, bei denen der Dreiring (aussen) gesprengt wird unter Erhaltung des Fünfringes, wobei die Isothujene entstehen,
3) Terpene, bei denen der Dreiring gesprengt wird (innen, wobei die innere Bindung verschwindet), aber der Sechsring erhalten bleibt, während Limonen, Terpinen usw. entstehen."

Zur weiteren Klärung dieser Fragen ist es notwendig, auch auf die zeitlich etwas weiter zurückliegenden Arbeiten Wallachs auf diesem Gebiet einzugehen. Diesen Forscher leitete der Gedanke, auf dem Wege über das Thujonoxim und dessen salzsaures Salz durch trockene Destillation zu Kohlenwasserstoffen der Thujonreihe zu gelangen. Auch auf einem anderen Wege, nämlich durch Kochen von Thujylalkohol mit verdünnten Säuren, erhielt Wallach[1] Kohlenwasserstoffe, die jedoch nach Ansicht Semmlers Terpene gewesen sein dürften. Ferner stellte Wallach[2] das Isothujonoxim dar, das den für die Isothujonverbindungen charakteristischen Fünfring besitzt, und aus diesem Isothujylamin, das er durch Destillation des salzsauren Salzes in ein Isothujen überführte. Wallach entscheidet nicht, ob die beiden Terpene, das aus dem Thujylamin und das Isothujylamin gewonnene, identisch sind.

Diese Arbeiten setzt Semmler[3] fort, indem er zunächst durch trockene Destillation des Chlorhydrats des Tanacetyl- (Thujyl-)

[1] A. **286**, 109.
[2] A. **286**, 99.
[3] B. **25**, 3345 (1892).

amins ein Terpen darstellt. Dieses und die sämtlichen vorher behandelten Verbindungen betrachtet er als solche, die nicht mehr das für die eigentlichen Thujon- (Tanaceton-) Verbindungen charakteristische Ringsystem besitzen, — Sechsring, durch innere Bindung in Drei- und Fünfring zerlegt, — sondern als doppelt ungesättigte Isothujene, die vielleicht mit doppelt ungesättigten Terpenen der Limonenreihe identisch sind.

Die meisten der bisher betrachteten Verbindungen wurden aus dem Thujyl- (Tanacetyl-) alkohol hergestellt. Dieser wird in der Weise identifiziert, dass er durch Oxydation mit Bromsäure in Tanaceton (Thujon) übergeführt werden kann, für welches das bei 54° schmelzende Oxim charakteristisch ist. Auch die aus dem Alkohol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gebildete, bei 142° schmelzende α-Tanacetondicarbonsäure, neben der sich noch geringe Mengen der bei 146° schmelzenden Homotancetondicarbonsäure bilden können, ist für ihn charakteristisch.

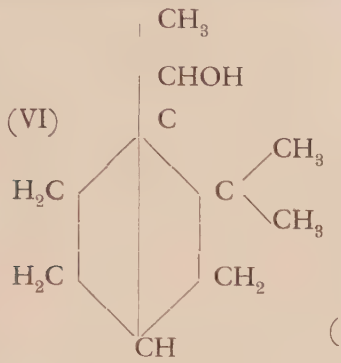
Nach Ansicht Semmlers[1] ist der Tanacetylalkohol der chemisch zum Tanaceton gehörige sekundäre Alkohol (Formel X). Eine chemische Umlagerung bei der Reduktion hält dieser Forscher für ausgeschlossen. Bemerkt verdient noch zu werden, dass bei der Oxydation des Alkohols ein Tanaceton entsteht, das schwächer rechts dreht als das ursprünglich verwendete Tanaceton, chemisch aber mit diesem identisch ist.

Der Grundstoff aller bisher besprochenen Verbindungen ist das Thujon oder Tanaceton. Über dessen Konstitution haben die Anschauungen im Laufe der Jahre mannigfache Wandlungen erfahren. Anfangs wurde es, in Übereinstimmung mit der Auffassung seines Entdeckers Bruylants[2], von Wallach[3] als ungesättigte Verbindung betrachtet. Semmler[4] betonte als erster die heute allgemein herrschende Auffassung von der gesättigten Natur des Tanacetons und des Tanacetylalkohols.

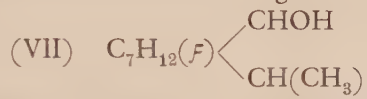
Wegen des Verhaltens des Tanacetons gegen alkalische Brom-

[1] B. **25**, 3344 (1892).
[2] B. **11**, 449 (1878).
[3] A. **272**, 109.
[4] B. **25**, 3344 (1892).

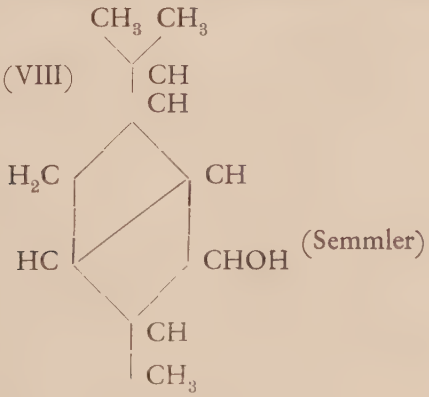
lösung, durch deren Einwirkung eine von Semmler[1] Tanacetogensäure genannte saure Verbindung entstand, hatte dieser anfangs folgende Formel aufgestellt, die er aber bald wieder verliess.



Wallach[2] löste diese Formel in folgender Weise auf:



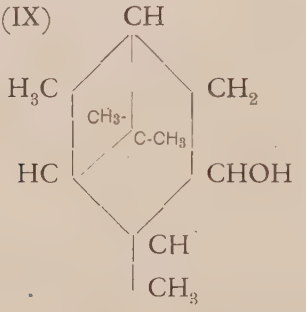
Weitere Aufklärung über die Konstitution des Tanacetons ergaben die Arbeiten Semmlers[3] über die Beziehungen des Tanacetons zur Carvonreihe. Da es ihm gelang, durch Erhitzen des Tanacetons in der Bombe Carvotanaceton darzustellen, erteilte er dem Tanaceton bezw. dem Tanacetylalkohol folgende Formel.



[1] B. **25**, 3344 (1892). [2] A. **272**, 99—125. [3] B. **27**, 895 (1894).

Wagner und Ertschikowski[1] glaubten Ähnlichkeiten zwischen dem Tanaceton nebst seinen Abkömmlingen und dem Pinen bemerkt zu haben und stellten für den Tanacetylalkohol folgende Formel auf:

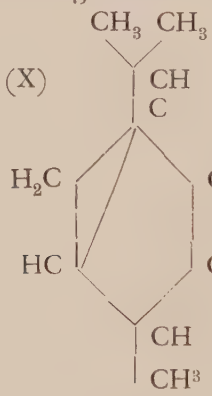
(IX)



(Wagner und Ertschikowski)

Die Wallach gelungene Überführung des Tanacetons in das Isotanaceton (Isothujon) veranlasste Semmler[2], der schon im Jahre 1900 für das Isothujon die heute allgemein anerkannte Formel (mit einem ungesättigten Fünfring) aufgestellt hatte, im Tanacetylalkohol neben dem Fünfring einen Dreiring anzunehmen und ihm folgende Formel zu geben:

(X)

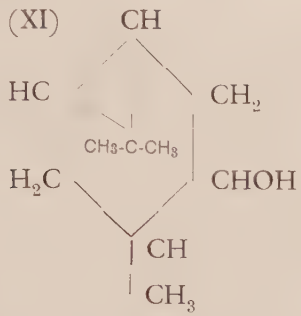


(Semmler)

[1] B. **29**, 885 (1896).
[2] B. **33**, 275 (1900).

Kondakow[1] gibt wohl das Vorliegen eines Dreirings im Thujon zu, glaubt aber, in folgender Formel den besseren Ausdruck gefunden zu haben:

(XI)



(Kondakow)

Zur Beantwortung der Frage, welche Formel nun wohl die richtige sei, müssen nach Semmler[2] folgende Forderungen berücksichtigt werden:

1. Der Tanacetylalkohol ist eine gesättigte Verbindung.

2. Die Alkohol- bezw. Ketogruppe muss benachbart stehen einmal einer -CH-CH_3-Gruppe, sodann einer -CH_2-Gruppe, weil durch Oxydation eine Methylketosäure entsteht und das Tanaceton eine Oxymethylen- bezw. Benzylidenverbindung gibt.

3. Das Molekül muss mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten.

4. Der Übergang der α-Ketotanacetonkarbonsäure in die β-Tanacetoncarbonsäure, deren Natur als α-, β- ungesättigte Säure feststeht, muss sich leicht aus der Tanacetylalkoholformel erklären lassen.

5. Müssen die physikalischen Daten, namentlich das Volumgewicht, mit der Formel in Einklang zu bringen sein.

Hieraus ergibt sich nach Semmlers Beweisführung folgende Sachlage: Formel (VI) muss, weil sie eine ungesättigte Verbindung darstellt, aufgegeben werden, Formel (VII) deshalb, weil sie kein Ringsystem darstellt, Formel (VIII), weil hier keine Methylengruppe der -CH-OH-Gruppe benachbart steht, Formel (IX), weil sie zur Folge hätte, dass das Tanaceton mit dem Pinokamphon identisch

[1] Chem. Ztg. **26**, 720 (1902).

[2] Semmler, Die ätherischen Öle, 1906.

wäre, was den Tatsachen nicht entspricht. Die Entscheidung müsste also zwischen Formel (X) und (XI) getroffen werden.

Gegen die von Semmler aufgestellte Formel (X) macht nun Kondakow geltend, dass sie nicht leicht den Übergang in Limonendihalogenhydrat zulasse. Die Berechtigung dieses Einwandes gibt Semmler wohl zu, erklärt aber die Möglichkeit dieses Überganges mit der Annahme, dass ein primär entstehendes Dichlorhydrat, das die beiden Chloratome an tertiärer Stelle im Ring enthalte, ausserordentlich leicht Salzsäure nach dem tertiären, dimethylierten Kohlenstoffatom hin abspalten werde, sodass durch nunmehr erfolgende abermalige Anlagerung von Salzsäure sehr leicht Limonendichlorhydrat entstehen könne, und dass mit dieser Erklärungsmöglichkeit der Kondakow'sche Einwand gegen die Formel (X) hinfällig geworden sei.

Gegen die Formel (XI) von Kondakow wendet Semmler[1] dagegen folgendes ein: der Übergang der α-Ketotanacetonkarbonsäure in ungesättigte β-Säure liesse sich durch blosses Erhitzen nicht erklären, da eine Wanderung der doppelten Bindung, die eintreten müsste, durch blosses gelindes Erhitzen bisher nicht beobachtet worden sei; das gleiche gelte für den Übergang des Tanacetons in Carvotanaceton. Ausserdem sprächen die physikalischen Daten gegen die Kondakow'sche Auffassung, namentlich das Volumgewicht. Das Tanaceton müsste als Bicykloheptanderivat ein analoges Volumgewicht haben wie Carvon, Kampher oder Fenchon; es zeichnen sich aber das Tanaceton und seine Derivate durch eine grosse Differenz gegenüber all diesen anderen Körpern aus. Schliesslich sei die Aboxydation erwähnt, die von Semmler bei der Tanacetondikarbonsäure und der Homotanacetondikarbonsäure vorgenommen wurde. Hierbei konnte keine Spur von Carvonsäure beobachtet werden, sondern es wurde eine in der Isopropylgruppe oxydierte Laktonsäure gewonnen. Ferner müsse man im Auge behalten, dass die Bildung des Isothujons aus dem Tanaceton eine dem Tanaceton eigentümliche sei. Während aus dem Dihydrocarvon, aus den Derivaten des Terpineols, kurzum aus allen

[1] l. c.

Verbindungen der Formel $C_{10}H_{16}$ und deren Derivaten, die bei der Inversion überhaupt ein Keton $C_{10}H_{16}O$ liefern können, ausnahmslos Carvenon entstehe, liefere das Keton Tanaceton das Isothujon, welches einen Fünfring enthalte. Dies könne nur darin seinen Grund haben, dass bereits im Tanaceton ein Fünfring vorliege, mit welchem ein Dreiring verbunden sei, der bei der Invertierung aufgehen müsse. Dies sei aber nur dann möglich, wenn die von Semmler vorgeschlagene Formel angenommen würde.

Die vorgetragenen Gründe sprechen in überzeugender Weise für die von Semmler aufgestellte Thujon- (Tanaceton-) Formel. Diese soll deshalb auch den weiteren Ausführungen über die Konstitution der vom Thujon sich ableitenden Verbindungen zugrunde gelegt werden.

Ausführung.

— Ziel und Ergebnisse der Arbeit sowie eingeschlagene Wege.—

Die vorliegende Arbeit steht in engem Zusammenhang mit Veröffentlichungen, die von Rupe und seinen Schülern Liechtenhan[1], Emmerich[2] und Ebert[3] stammen. Diesen Arbeiten liegt der Gedanke zugrunde, mithilfe der Grignardschen Reaktion zu chemisch und optisch möglichst reinen Verbindungen der Terpenreihe, vorzugsweise Kohlenwasserstoffen, zu gelangen, die unter Anwendung optischer Methoden, besonders der Refraktion und Polarisation, zur Klärung von Konstitutionsfragen näher untersucht werden sollten.

Im vorliegenden Falle sollte nun versucht werden, über die Grignardsche Reaktion zu Homologen des Thujens zu gelangen, um womöglich über die konstitutionellen Beziehungen zwischen Thujenen und Isothujenen neues Beobachtungs- und Beweismaterial zu gewinnen.

[1] Rupe und Liechtenhan, B. **39**, 1119 und 1120.
[2] Rupe und Emmerich, B. **41**, 1393 und 1750.
[3] Ebert, Inaug. Dissertation Basel 1908.

Als Herstellungsmethoden wurden folgende in Betracht gezogen:

1. Zersetzung des Reaktionsproduktes aus Thujon und Alkylmagnesiumhalogen durch Schwefelsäure verschiedener Stärke,

2. Wasserabspaltung aus dem tertiären Alkohol

a) durch Erhitzen für sich,

b) durch Erhitzen unter Zusatz wasserentziehender Mittel,

c) durch Chlorierung und nachfolgende Abspaltung von Salzsäure aus dem Chlorid,

d) durch Acetylierung und Abspaltung von Essigsäure aus der Acetylverbindung.

Auf diesen Wegen sollte versucht werden, zu Methyl-, Benzyl- und Phenylverbindungen des Thujens zu gelangen.

Bei der Zersetzung des Grignardschen Reaktionsproduktes konnten entstehen: tertiäre Alkohole, Kohlenwasserstoffe, oder auch Gemische dieser beiden Verbindungsarten.

Schon die ersten Versuche zur Darstellung der Methylverbindung zeigten nun, dass die Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure zu einem Gemisch von tertiärem Alkohol und Kohlenwasserstoff führte. Erst durch energische Behandlung mit Natrium konnte hieraus in schlechter Ausbeute ein ziemlich reiner Kohlenwasserstoff erhalten werden. Da die Anwendung stärkerer Schwefelsäure (bis zu 66%) ein noch ungünstigeres Ergebnis brachte, konnte diese Methode verlassen und zu Versuchen übergegangen werden, unmittelbar vom tertiären Alkohol aus zu dem Kohlenwasserstoff zu gelangen.

Um nun zunächst einen möglichst kohlenwasserstoffreien tertiären Alkohol aus dem Reaktionsprodukt zu erhalten, nahm ich die Zersetzung jetzt nicht mit Schwefelsäure, sondern in schonendster Weise mit eisgekühlter, gesättigter Ammonchloridlösung vor. Auf diesem Wege liess sich durch fraktionierte Destillation schliesslich ein ziemlich reiner Methylthujylalkohol gewinnen.

Die sehr zahlreichen Versuche der Wasserabspaltung aus dem tertiären Alkohol hatten das Ergebnis, dass als verwendbare Methode die bereits von Wallach wiederholt mit Erfolg vorgenommene Erhitzung des Alkohols mit geschmolzenem Kaliumbisulfat

ermittelt wurde. Mit den übrigen wasserabspaltenden Chemikalien — Kupfersulfat, Magnesiumsulfat, Natriumsulfat, Zinkchlorid, Phosphorpentoxyd, Phthalsäureanhydrid, Oxalsäure, Borsäure — liess sich stets nur ein mehr oder minder stark mit tertiärem Alkohol verunreinigter Kohlenwasserstoff gewinnen, der wohl durch sehr häufig wiederholtes Kochen mit Natrium schliesslich von tertiärem Alkohol befreit werden konnte, dann aber in so geringer Ausbeute vorlag, dass diese Art seiner Herstellung ausscheiden musste.

Dagegen ermutigten die Erfahrungen, die Rupe und Ebert[1] bei der Darstellung reinen Kohlenwasserstoffs mit dem Chlorierungsverfahren gemacht hatten, zu gleichgerichteten Versuchen. Diese führten schliesslich auch zu reinem Methylkohlenwasserstoff. Die Bemühungen, mit dem Acetylierungsverfahren das gleiche Ziel zu erreichen, ergaben wieder nur einen stark mit tertiärem Methylthujylalkohol verunreinigten Methylkohlenwasserstoff.

Oxydationsversuche, mit einem hoch- und einem niedrig siedenden Methylkohlenwasserstoff vorgenommen, hatten kein günstiges Ergebnis: kristallisierende Körper konnten nicht erhalten werden. In beiden Fällen wurde Ameisensäure unter den Oxydationsprodukten nachgewiesen.

Bei den Versuchen zur Darstellung des Benzylthujens ergab die Zersetzung der Magnesiumverbindung mit Chlorammon einen festen, mit Kohlenwasserstoff vermischten Benzylthujylalkohol, die Zersetzung mit Schwefelsäure dagegen einen mit tertiärem Alkohol verunreinigten Benzylkohlenwasserstoff. Behandeln des tertiären Alkohols mit Phosphorpentoxyd führte zn einem ziemlich reinen Benzylkohlenwasserstoff.

Ähnlich fielen die Erfahrungen aus bei der Darstellung des Phenylthujens, indem auch hier zunächst ein kohlenwasserstoffhaltiger tertiärer Alkohol entstand. Mit diesem Rohalkohol angestellte Wasserabspaltungsversuche führten bei Anwendung des Chlorierungsverfahrens zu einem mit tertiärem Alkohol verunreinigten Phenylkohlenwasserstoff, der nach dem Acetylierungsverfahren in reinem Zustand gewonnen werden konnte. —

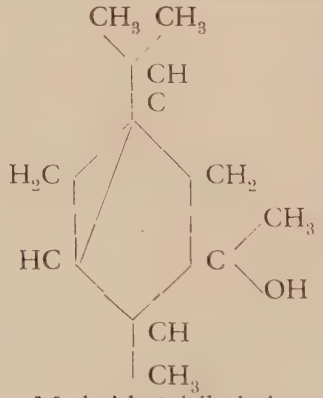
[1] Ebert, Inaug.-Dissertation, Basel 1908.

Die Entscheidung der Frage, ob die erhaltenen neuen Verbindungen zur Thujon- oder Isothujonreihe zu rechnen seien, sollte nun auf physikalischem Wege versucht werden, da die Oxydation hierüber wesentliches nicht ausgesagt hatte. Von den physikalischen Eigenschaften ist es an erster Stelle das Lichtbrechungsvermögen einer Verbindung, dessen Wert unter Umständen hier zu einer Entscheidung herangezogen werden kann.

Es lag also die Frage vor: sind die dargestellten Verbindungen Thujon- oder Isothujonverbindungen, d. h. weisen sie den für die Thujonverbindungen charakteristischen Dreiring auf oder nicht?

Hierfür ist die Feststellung von Tschugaeff[1] von Bedeutung, dass eine aus den Werten ihrer Komponenten nicht zu errechnende Erhöhung der Molekularrefraktion eintritt, wenn in einer Verbindung ein Dreiring vorhanden ist. Diese von ihm beobachtete sogenannte Exaltation beträgt für den Strahl D des Natriumlichts = 0,67.

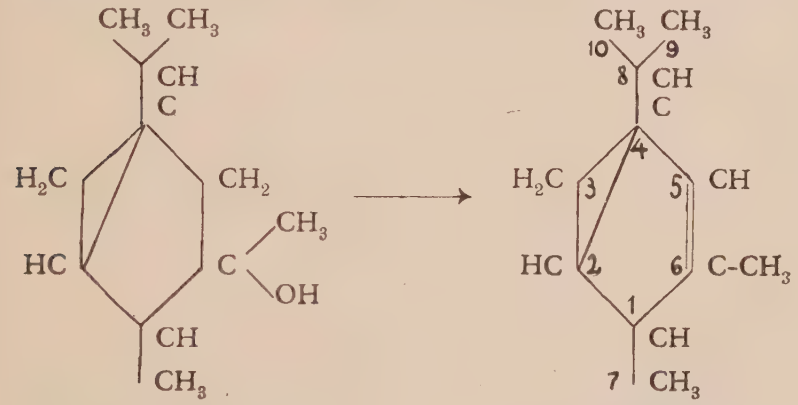
Prüfen wir in dieser Hinsicht die Refraktionswerte der dargestellten Verbindungen nach, so finden wir zunächst, dass der Methylthujylalkohol mit dem Werte 50,91 eine Erhöhung von 0,79 gegenüber dem berechneten Refraktionswert 50,12 zeigt, entsprechend der von Tschugaeff beobachteten von 0,67, die nur wenig überschritten wird. Hiernach liegt ein Drei-Fünfringsystem vor, und wir können auf Grund der in der Einleitung dargelegten Forschungsergebnisse dem Methylthujylalkohol folgende Formel beilegen:



Methylthujylalkohol.

[1] B. 33, 3118 (1900).

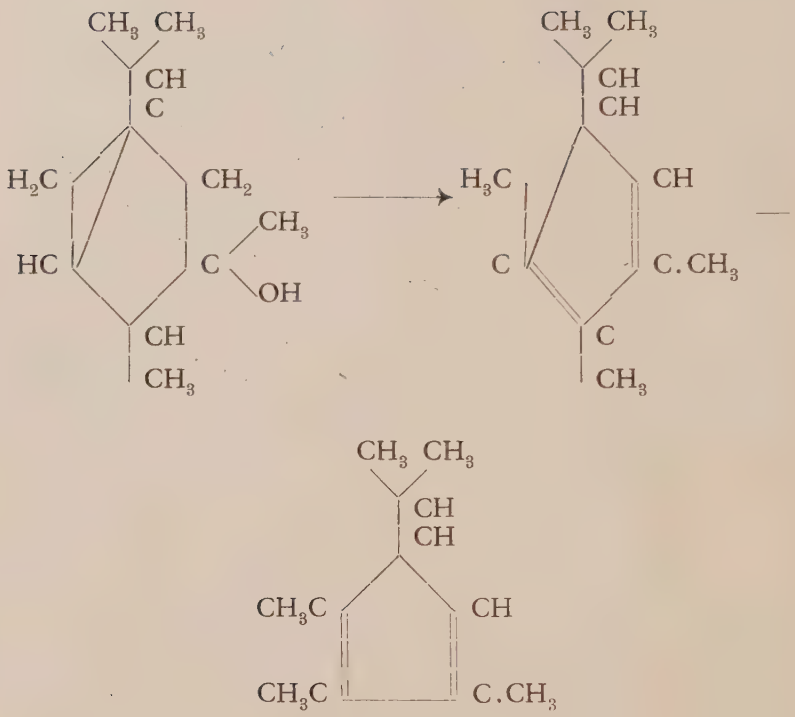
Von einem tertiären Alkohol dieser Konstitution leiten sich die im Verlauf dieser Arbeit gewonnenen 3 Methylkohlenwasserstoffe ab. Die Betrachtung der Refraktionswerte zeigt aber, dass sich unter diesen drei Verbindungen nur ein wirkliches Methylthujen befindet. Ein solches müsste nach den Tschugaeffschen Feststellungen als Kohlenwasserstoff mit Dreiring und Äthylendoppelbindung ein Inkrement von 1,5 und demnach den Refraktionswert 49,63 aufweisen. Dieser Forderung entspricht der nach der Kaliumbisulfatmethode gewonnene, niedrigsiedende Kohlenwasserstoff mit der Molekularrefraktion 49,33 (Inkrement 1,2). Es liegt hier also ein, wenn auch wohl optisch nicht ganz reines Methylthujen vor, dessen Entstehung folgende Formeln veranschaulichen:



Methylthujylalkohol. β-Methylthujen.

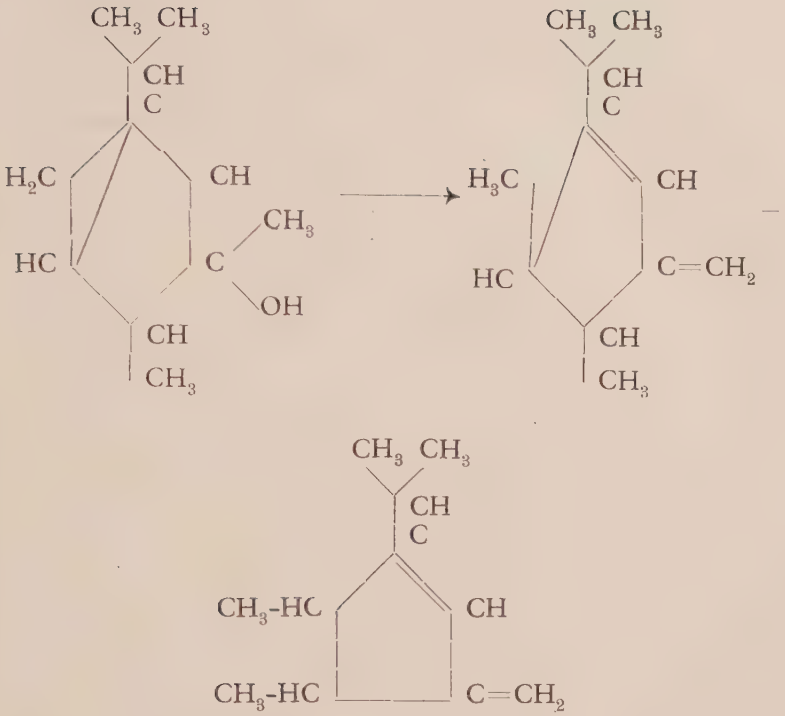
Für diese Formel spricht die verhältnismässig grosse Beständigkeit des Kohlenwasserstoffs, der bei Annahme einer Verbindung, welche die Doppelbindung zwischen C_1 und C_6 enthielte, nicht zu erwarten wäre (Vgl. α- und β-Tanaceton von Tschugaeff, S. 30).

Der niedrigsiedende (179—181°) der beiden nach der Chloridmethode hergestellten Methylkohlenwasserstoffe entspricht mit seinem Refraktionswert 50.03, bei einer innerhalb der Fehlergrenzen liegenden Erhöhung von 0,16, dem Werte 49,87, der sich für ein Methylisothujen mit zwei gewöhnlichen Doppelbindungen errechnet:



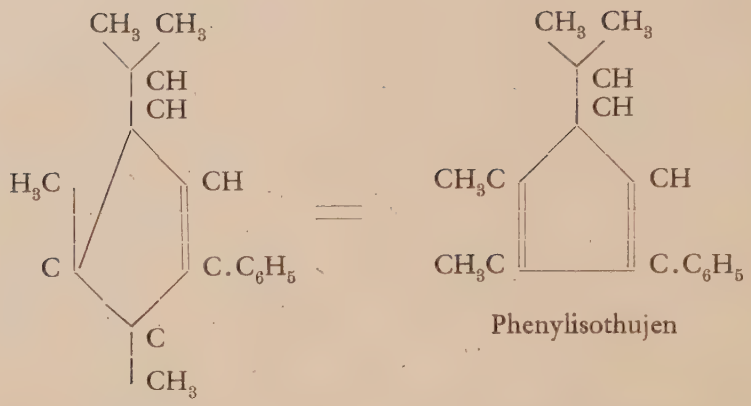
Methylisothujen (F_2).

Der hochsiedende (195—197°) Methylkohlenwasserstoff der Chloridmethode zeigt mit seinem Refraktionswert 50,36, dem höchsten der bei den Methylkohlenwasserstoffen festgestellten Werte, die ziemlich erhebliche Exaltation 0,49 gegenüber dem berechneten Werte 49,87, der einem normalen Methylisothujen mit zwei gewöhnlichen Doppelbindungen zukommt. Diese Erhöhung spricht dafür, dass ein, wenn auch wohl optisch nicht reines Methylisothujen mit einer konjugierten Doppelbindung vorliegt, dessen Entstehung folgende Formeln erläutern:



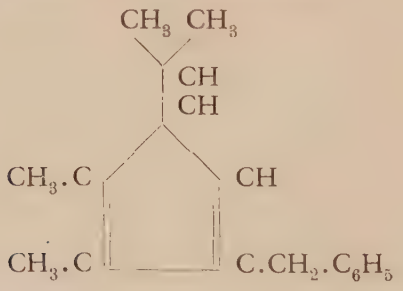
Methylisothujen (Konj. F_2).

Während die bisher besprochenen Methylverbindungen die Ebene des polarisierten Lichts nach rechts drehen, ist der Phenylkohlenwasserstoff linksdrehend. Das Drehungsvermögen dieser Verbindung ist jedoch bedeutend schwächer, als es beim Vorhandensein einer Phenylgruppe zu erwarten wäre, beträgt nämlich nur —25,30°. Hiernach liegt offenbar kein optisch reiner Linkskohlenwasserstoff vor, sondern ein racemisches Gemisch von Rechts- und Linkskohlenwasserstoff. Seinem Refraktionswert 64,28 nach liegt ein Phenylisothujen vor, für welches der unter Berücksichtigung zweier gewöhnlicher Doppelbindungen berechnete Wert 64,15 beträgt und dem folgende Formel entspricht:



Phenylisothujen

Von dem wiederum schwach rechts drehenden Benzylkohlenwasserstoff, als einem festen Körper, konnte die Molekularrefraktion nicht ermittelt werden. Für das Vorliegen einer Isoverbindung spricht jedoch zunächst die allgemeine Neigung der Thujonverbindungen, bei chemischen Eingriffen den Dreiring zu öffnen und in den Typus des Isothujons überzugehen, sowie insbesondere die in dieser Arbeit gemachte Beobachtung, dass nur unmittelbare Wasserabspaltung zu einem echten Thujen führte, auf dem Wege über die Acetylverbindung oder das Chlorid dagegen stets die Isoverbindung entstanden ist. Demnach dürfte ein Benzylisothujen folgender Konstitution in Frage kommen:



Benzylisothujen.

Die ermittelten Polarisationswerte lassen keine Schlüsse auf konstitutionelle Eigentümlichkeiten zu. Diese Werte können nur beim

Vorliegen optisch durchaus reiner Verbindungen mit Erfolg zu Rate gezogen werden, nicht aber hier bei den Thujon- und Isothujonverbindungen mit ihrer charakteristischen Neigung zur Bildung zahlreicher Isomeren, deren Mannigfaltigkeit aus der Betrachtung der theoretischen Möglichkeiten ersichtlich ist.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts der dargestellten Verbindungen wurde mit einem Ostwald-Sprengelschen Pyknometer von etwa 5,3 ccm Fassungsraum bei 20° vorgenommen, die Polarisation mit einem Halbschattenapparat von Schmidt und Hänsch, der Ablesungen von einer Genauigkeit 0,01° gestattet; die Refraktion mit einem Pulfrich-Refraktometer.

Die Berechnung der Molekularrefraktion erfolgte nach der von Lorentz-Lorenz aufgestellten Formel:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

Hierbei wurden folgende Werte zugrunde gelegt:

C = 2,418
H = 1,100
O (Hydroxyl-) = 1,525
Eine Doppelbindung: $F = 1{,}733$

Zusammenstellung der Ergebnisse.

1. Aus dem Grignardschen Reaktionsprodukt des Methylmagnesiumjodids mit Thujon entsteht beim Zersetzen mit Schwefelsäure verschiedener Stärke stets ein Gemisch von tertiärem Alkohol und Kohlenwasserstoff, beim Zersetzen mit Ammoniumchlorid vorwiegend tertiärer Alkohol.

2. Bei einer Einteilung der aus Terpenketonen gewonnenen tertiären Alkohole nach dem Grade ihrer Beständigkeit gegenüber Wasserabspaltungsversuchen zählt der aus dem Thujon dargestellte tertiäre Alkohol zusammen mit dem aus Dihydrocarvon[1] gewonnenen zu den beständigsten, im Gegensatz zu denjenigen, die spontan Wasser abspalten, nämlich den aus Carvon, Pulegon und

[1] Emmerich, Inaug. Dissertation, Basel 1908.

Carvenon[1] hergestellten. In der Mitte zwischen diesen beiden äussersten Gruppen steht der Methylisopulegylalkohol[2].

3. Durch Wasserabspaltung wurden aus dem tertiären Methylthujylalkohol drei Methylkohlenwasserstoffe gewonnen: ein Methylthujen und zwei Methylisothujene verschiedenen Siedepunkts.

4. Für die Abspaltung von Wasser aus dem tertiären Methylthujylalkohol kommen drei Methoden in Betracht:

a) Erhitzen des tertiären Alkohols für sich oder mit wasserentziehenden Mitteln, wobei die Verwendung von geschmolzenem Kaliumbisulfat zur besten Ausbeute an reinem Kohlenwasserstoff führt,

b) auch Abspalten der Essigsäure aus der Acetylverbindung führt zum Ziele,

c) ebenso Abspalten der Chlorwasserstoffsäure aus dem Chlorid.

5. Bei der Zersetzung des aus Benzylmagnesiumchlorid und Thujon gewonnenen Reaktionsprodukts mit Ammonchlorid entstehen neben dem tertiären Benzylthujylalkohol geringe Mengen Benzylkohlenwasserstoff.

6. Die Zersetzung des aus dem Benzylmagnesiumchlorid und Thujon dargestellten Reaktionsprodukts mit verdünnter Schwefelsäure führte zu einem Gemisch von tertiärem Alkohol und Kohlenwasserstoff.

7. Die Wasserabspaltung aus dem etwas Kohlenwasserstoff enthaltenden tertiären Benzylthujylalkohol verlief mit Phosphorpentoxyd günstiger als mit Kaliumbisulfat.

8. Das mit Phenylmagnesiumbromid hergestellte Grignardsche Reaktionsprodukt des Thujons ergab bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure ein Gemisch von tertiärem Alkohol und Kohlenwasserstoff.

9. Aus dem bereits etwas Kohlenwasserstoff enthaltenden tertiären Phenylthujylalkohol liess sich nach der Acetylierungs- sowie der Chlorierungsmethode Phenylkohlenwasserstoff darstellen.

10. Bei allen verarbeiteten tertiären Alkoholen ist die quanti-

[1] Emmerich, Inaug. Dissertation, Basel 1908.
[2] Ebert, Inaug. Dissertation, Basel 1908.

tative Wasserabspaltung sehr schwierig durchzuführen, während geringe Mengen Wasser sehr leicht abgegeben werden.

11. Reine Acetylderivate und Chloride liessen sich aus keinem der verarbeiteten tertiären Alkohole gewinnen, weil beim Destillieren der Verbindungen sich so leicht Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure abspaltet, dass stets ein Gemisch des betreffenden Derivats und des Kohlenwasserstoffs entsteht.

12. Nach den Werten der Molekularrefraktion liegt nur in dem Methylthujylalkohol sowie dem nach der Kaliumbisulfatmethode hergestellten Methylkohlenwasserstoff ein wirkliches Thujonderivat vor, während die nach den anderen Methoden gewonnenen Kohlenwasserstoffe der Isothujonreihe angehören.

13. Vorliegende Arbeit bestätigt die auch von anderen Autoren[1] gemachte Beobachtung, dass die Thujonverbindungen die ausgeprägte Neigung besitzen, unter Auflösung des Dreirings in Isothujonverbindungen überzugehen.

14. Folgende neue Verbindungen wurden dargestellt:

1. Methylthujylalkohol — Siedepunkt 85—86° (14,5 mm)
2. Methylthujen — „ 69—71° (17 mm)
3. Methylisothujen — „ 179—181°
4. Methylisothujen — „ 195—197°
5. Phenylisothujen — „ 154—156° (14 mm)
6. Benzylisothujen — Schmelzpunkt 53—54°
7. Phenylthujylalkohol (nicht vollkommen chemisch rein) — Siedepunkt 167—172° (22 mm)
8. Benzylthujylalkohol (nicht vollkommen chemisch rein) — „ 173—175° (27 mm)

[1] Wallach, Semmler, Tschugaeff, loc. cit.

Curriculum vitae.

Geboren wurde ich, Ernst Erich Willi Lagemann, in Berlin am 12. März 1879. Meine Eltern, Ernst und Alwine Lagemann, geb. Geerds, leben in Berlin; mein Vater ist Apothekenbesitzer.

Meine gymnasiale Vorbildung empfing ich auf dem Luisengymnasium in Berlin, welches ich im Herbst 1895 verliess, um den väterlichen Beruf zu ergreifen. Nach Erledigung der vorgeschriebenen pharmazeutischen Ausbildung bezog ich im Herbst 1901 die Universität Berlin, in der Absicht, neben pharmazeutischen Studien mich vorwiegend der Chemie zu widmen. Vom Beginn des Sommersemesters 1904 ab setzte ich meine Studien an der Universität Würzburg fort. Hier bestand ich im Wintersemester 1904/05 die pharmazeutische Staatsprüfung und im Wintersemester 1906/07 die Staatsprüfung für Nahrungsmittelchemiker. Hierauf begann ich im gleichen Wintersemester im organischen Laboratorium der Universität Basel unter Leitung des Herrn Prof. Dr. H. Rupe eine wissenschaftliche Arbeit, die ich im Wintersemester 1908/09 abschloss. Dann trat ich nach kurzer Tätigkeit als wissenschaftlicher Hilfsarbeiter am Chemischen Untersuchungsamt der Stadt Dresden in Wilhelmshaven bei der Marine als pharmazeutischer Hilfsarbeiter ein. Seitdem bin ich als Militärapotheker tätig, gegenwärtig als Oberstabsapotheker beim Stabe des Wehrkreiskommandos VII als pharmazeutischer und chemischer Referent. — Im Sommersemester 1926 nahm ich an der Universität Basel meine chemischen Studien noch einmal auf, um, wiederum unter Leitung des Herrn Professor Dr. H. Rupe, eine Ergänzung zu meiner hier früher abgeschlossenen wissenschaftlichen Arbeit durchzuführen, in der Absicht, diese beiden Arbeiten als Inauguraldissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde bei der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel einzureichen.

Ich besuchte Vorlesungen oder nahm teil an Übungen folgender Dozenten:

Berlin: Engler, E. Fischer, Gabriel, Garcke, Gilg, Jahn, Thoms, van t'Hoff, Warburg.

Würzburg: Kraus, Manchot, Medicus, Pauly, Tafel, W. Wien.

Basel: Bernoulli, v. Bunge, Fichter, Fischer, Griesebach, Hagenbach, Joël, Nietzki, Rupe, Senn, Veillion.

Allen meinen akademischen Lehrern spreche ich hierdurch meinen ergebensten Dank aus.